# JC09 Rec'd PCT/PTO 29 SEP 2005.

DOCKET NO.: 279120US0PCT

#### IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroshi TAODA, et al. SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/04874

INTERNATIONAL FILING DATE: April 2, 2004

FOR: ULTRAVIOLET-RESPONSIVE THIN FILM PHOTOCATALYST AND

APPLICATION THEREOF

# REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119 AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY Japan <u>APPLICATION NO</u>

DAY/MONTH/YEAR

2003-102343 04 April 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/04874. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted, OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

burch Sochon

Norman F. Oblon

Attorney of Record

Registration No. 24,618

Surinder Sachar

Registration No. 34,423

Customer Number 22850

(703) 413-3000 Fax No. (703) 413-2220 (OSMMN 08/03)

REC'D 0 3 JUN 2004

Win⊙

# 日本国特許庁 02. 4. 2004 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 4月 4日

出願番号 Application Number: 特願2003-102343

[ST. 10/C]:

[JP2003-102343]

出 願 人
Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所

株式会社光触媒研究所

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁 Commission

1460

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 5月21日

今井康





【書類名】 特許願

【整理番号】 0310032P

【提出日】 平成15年 4月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01G 23/00

A61L 9/00

A61L 9/20

B01J 21/06

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ洞2266番

地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ

一内

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県小牧市大字岩崎400番地 株式会社光触媒研究

所内

【氏名】 加藤 薫一

【特許出願人】

【持分】 020/100

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【特許出願人】

【持分】 080/100

【識別番号】 598094056

【氏名又は名称】 株式会社光触媒研究所

#### 【代理人】

【識別番号】 100102004

【弁理士】

【氏名又は名称】 須藤 政彦

【電話番号】 03-5202-7423

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053327

【納付金額】 16,800円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【その他】 国等以外のすべての者の持分の割合 080/100

【プルーフの要否】 要



#### 【書類名】 明細書

【発明の名称】 紫外線応答型薄膜光触媒とその応用

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄膜を形成する二酸化チタン光触媒の結晶サイズが5 n mから50 n mであり、吸光波長ピークが200 n mから300 n mの領域にあり、 膜厚が、0.1から1.0ミクロンである透明薄膜二酸化チタン光触媒。

【請求項2】 薄膜を形成する二酸化チタンの結晶形状が紡錘形結晶と立法 形結晶との混合状態であることを特徴とする請求項1記載の光触媒。

【請求項3】 前記結晶系が配合比4:11の割合で、水又はアルコールに 分散されたことを特徴とする請求項2記載の光触媒。

【請求項4】 請求項1から3のいずれかに記載の200nmから300nmの領域に吸光波長ピークを有する光触媒が基材の表面に被覆されていることを特徴とするフィルタ。

【請求項5】 基材として、炭化珪素(SiC)、非晶質シリカ(SiO2) シリカを主成分とする無機紙、あるいは活性炭、ゼオライト、又はセピオライトを主成分とする無機紙、を用いることを特徴とする請求項4記載のフィルタ。

【請求項6】 基材がコルゲート状に成形されているフィルタの表面に、吸 光波長ピークが200nmから300nmの領域にある光触媒が薄膜コーティン グされていることを特徴とする請求項4記載のフィルタ。

【請求項7】 請求項4に記載のフィルタと殺菌紫外線ランプとを組み合わせたことを特徴とする空気除菌浄化装置。

【請求項8】 フィルタ2種類以上が紫外線ランプと平行に距離5mmから 15mmの範囲内で配置されていることを特徴とする請求項7記載の空気除菌浄化装置。

【請求項9】 フィルタに吸引される空気が直接フィルタ面に対して直交して取り入れられず、フィルタ内面に沿ってから外表面に又は外表面に沿ってから内面に向かって取り入れられる空気移送経路を有することを特徴とする請求項7記載の空気除菌浄化装置。

#### 【発明の詳細な説明】



#### [0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線応答型薄膜光触媒に関するものであり、更に詳しくは、殺菌 紫外線波長領域に波長吸収ピークを有する紫外線応答型光触媒に関するものであ る。

本発明は、上記光触媒を提供すると共に、殺菌紫外線波長(253.7nm)を利用した殺菌紫外線ランプによる殺菌作用とこの波長領域に波長吸収ピークを有する光触媒による作用との両者の特性を最大限に活用することを可能とする高性能除菌浄化装置を提供するものとして有用である。

#### [0002]

#### 【従来の技術】

従来、アナターゼ型酸化チタン等に代表される光触媒は、紫外線が表面に照射されたときに発生するヒドロキシラジカル、スーパーオキサイドアニオン等のラジカル物質により、例えば、アルデヒド類等の有害物質の除去、悪臭防止法で規制されている悪臭物質の消臭分解、防汚、滅菌などの機能を有する環境浄化材等として利用されている。多くの酸化物が光触媒として利用可能であるが、通常、酸化チタンが光触媒の一つとして利用されることが多く、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の3種類の結晶体とアモルファス体とがあるが、これらの中でも光触媒活性の大きいアナターゼ型の酸化チタンが広く利用されている。この光触媒を利用した製品は、これまで多数開発されており、枚挙にいとまがないが、酸化チタンの光触媒作用を利用して雑菌の繁殖の防止を図るものとして、例えば、チタンのアルコキシドから調製したチタニアゾルを基板上にコートした後、焼成することによって、基板に酸化チタン膜を被覆したことを特徴とする雑菌繁殖防止体が例示される(特許文献1参照)。

#### [0003]

ところで、通常、アナターゼ型の二酸化チタン光触媒は、388nmの波長から励起有効領域となり、350nmから365nmの紫外線領域の波長に吸光ピークを示し、300nmをもって吸収端を迎える。これに対し、菌やウィルスなどの微生物に最も有効な殺菌紫外線波長は、253.7nmである。そのため、



殺菌紫外線ランプを用いても必ずしも有効に光触媒を励起させることができず、 一方、光触媒により菌の繁殖を抑制するには殺菌紫外線は利用できず、したがって、一般に、光触媒は、殺菌には及ばず、抗菌でしか作用できないという問題が あった。

[0004]

【特許文献1】

特許第2883761号明細書

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、殺菌紫外線波長(253.7nm)を利用でき、かつ、この領域に励起有効波長領域を有する光触媒を作製できれば、殺菌紫外線ランプによる殺菌作用と光触媒による殺菌作用の両者の特性を最大限に活用できるとの考えに立ち、種々研究を積み重ねた結果、二酸化チタン光触媒を特定の結晶形状を有する薄膜の形で形成することにより上記殺菌紫外線波長領域に励起有効波長領域を有する新しい光触媒が得られることを見出し、更に研究を重ねて、本発明を完成するに至った。

[0006]

すなわち、本発明は、上記殺菌紫外線波長 (253.7 nm) により励起される新しいタイプの光触媒を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、二酸化チタン光触媒を特定の結晶形状を有する薄膜の形で使用することにより、上記殺菌紫外線波長で光触媒を励起させ、殺菌紫外線ランプによる殺菌作用と二酸化チタンによる光触媒作用を同じ波長領域で発揮させることを可能とする新しい技術を提供することを目的とするものである。

更に、本発明は、アナターゼ型二酸化チタン光触媒を特定の結晶形状を有する 薄膜の形で形成することにより、殺菌紫外線波長が波長吸収ピークとなる薄膜光 触媒を提供することを目的とするものである。

[0007]

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明は以下の技術的手段から構成される。



- (1) 薄膜を形成する二酸化チタン光触媒の結晶サイズが5 n m m 6 5 0 n mであり、吸光波長ピークが2 0 0 n m m 6 3 0 0 n m の領域にあり、膜厚が、<math>0. 1 m 6 1. 0 > 0 + 0 = 0 の 0 > 0 の 0 > 0 = 0 の 0 > 0 の
- (2) 薄膜を形成する二酸化チタンの結晶形状が紡錘形結晶と立法形結晶との混合状態であることを特徴とする前記(1)記載の光触媒。
- (3) 前記結晶系が配合比4:11の割合で、水又はアルコールに分散されたことを特徴とする前記(2)記載の光触媒。
- (4) 前記(1) から(3) のいずれかに記載の200 nmから300 nmの領域に吸光波長ピークを有する光触媒が基材の表面に被覆されていることを特徴とするフィルタ。
- (5) 基材として、炭化珪素(SiC)、非晶質シリカ(SiO $_2$ )シリカを主成分とする無機紙、あるいは活性炭、ゼオライト、又はセピオライトを主成分とする無機紙、を用いることを特徴とする前記(4)記載のフィルタ。
- (6) 基材がコルゲート状に成形されているフィルタの表面に、吸光波長ピークが200nmから300nmの領域にある光触媒が薄膜コーティングされていることを特徴とする前記(4)記載のフィルタ。
- (7) 前記(4) に記載のフィルタと殺菌紫外線ランプとを組み合わせたことを 特徴とする空気除菌浄化装置。
- (8) フィルタ2種類以上が紫外線ランプと平行に距離5mmから15mmの範囲内で配置されていることを特徴とする前記(7)記載の空気除菌浄化装置。
- (9) フィルタに吸引される空気が直接フィルタ面に対して直交して取り入れられず、フィルタ内面に沿ってから外表面に又は外表面に沿ってから内面に向かって取り入れられる空気移送経路を有することを特徴とする前記(7)記載の空気除菌浄化装置。

[0008]

# 【発明の実施の形態】

次に、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の紫外線応答型二酸化チタン光触媒は、紫外線波長274nmから28 5nm付近に紫外線吸光ピークを有する。光触媒として用いられる二酸化チタン



の結晶形は、紡錘形(図2参照)であり、紡錘形結晶と立方形結晶との混合状態であっても良く、結晶粒子径は、5 nmから50 nmで構成されることが好ましい。紡錘形結晶と立方形結晶との配合比は好適には4:11である。

本発明の光触媒は、好適には薄膜に形成され、膜厚は 0. 1から 1. 0 ミクロンの透明薄膜である。この薄膜を形成する基材として、好適には炭化珪素(SiC)、非晶質シリカ(SiO2)を主成分とする無機紙、あるいは活性炭、ゼオライト、又はセピオライトを主成分とする無機紙かなるフィルタ部材が用いられるが、これらに限らず、これらと同効のものであれば同様に飼養することができる。上記基材の形状としては、好適には、例えば、コルゲート、ハニカムフィルタ、窒化珪素の 3 次元骨格構造により構成されるセラミックフィルタが例示されるが、これらに制限されない。

#### [0009]

本発明では、上記フィルタと殺菌紫外線ランプとを組み合わせて空気除菌浄化装置とすることができる。この場合、上記フィルタ部材2種類以上が紫外線ランプと平行に距離5mmから15mmの範囲内で配置されていることが好ましいが、これらは、装置の大きさ、種類等に応じて任意に設計することができる。また、フィルタに吸引される空気が直接フィルタ面に対して直交して取り入れられず、フィルタ内面に沿ってから外表面に又は外表面に沿ってから内面に向かって取り入れられる空気移送経路を設置することが好ましい。本発明の空気除菌浄化装置は、上記フィルタと紫外線ランプを必須の構成要素として含むことを特徴とするものであり、その他の手段は通常の空気除菌浄化装置を構成する適宜の手段を使用することができ、それらの構成は、特に制限されない。

#### [0010]

殺菌紫外線ランプの分光分布は、図1に示されるように、波長253.7nmにピークを有している。そして、旧来のアナターゼ型の二酸化チタン光触媒は、図2のBに示されるように、388nmの波長から励起有効領域となり、350nmから365nmの紫外線領域の波長に吸光ピークを示し、300nmをもって吸収端を迎える。これに対し、本発明の紫外線応答型二酸化チタン光触媒は、図2のAに示されるように、殺菌紫外線波長(253.7nm)の領域に吸光ピ



一クを有している。また、本願発明の紫外線応答型二酸化チタン光触媒は、図3に示されるように、紡錘形結晶で構成される。このように、本発明の光触媒は、後記する実施例に具体的に示した製造方法により再現性よく作製されるものであり、その吸光曲線が、旧来の二酸化チタン光触媒と全く別異なものであり、殺菌紫外線波長253.7nmの領域に吸光ピークを有することを最大の特徴とするものである。本発明の光触媒は、好適には、例えば、殺菌浄化及び消臭フィルタ素材として有用である。

本発明において、光触媒の薄膜は、好適には、後記する実施例で作製されたゾ ルを基材に所定の膜厚でコーティングし、焼成することで形成される。

#### [0011]

#### 【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施 例によって何ら限定されるものではない。

#### 実施例1

#### (1) 光触媒の製造

調製容器(開放2Lビーカー)に蒸留水750mlを入れ、∮140のハネを用いて約400rpmで激しく攪拌した。ここへTPT(三菱瓦斯化学)125mlに2ープロパノール(和光純薬)20mlを加えたものを5ml/minで滴下した。滴下終了後、すぐに濃硝酸(和光純薬)7mlを添加した。このまま80℃で10h攪拌し加水分解を行った。このとき同時に2ープロパノールを留去させた。始めは溶液が白濁していたが、加水分解が進と青白い透明感がでてきた。出来上がり時の容量は初期量の1/3程度であった。次に、これをオートクレーブに6hかけた。この際の温度は115℃以上とした。出来上がり後、内容物がゲル化していたので、これをブレンダー(容量1.2L、最大回転数22,000гpm)にて攪拌した。このときのゾルのTi〇2含有量は14.7wt%となった。これをゾルAとした。

#### [0012]

調製容器 (開放 S U S 容器 φ 2 0 0 × 2 7 0) に 3 5 % 過酸化水素 (三菱瓦斯 化学) 1 7 7. 8 m l を入れ、 φ 1 4 0 のハネを用いて約 6 0 0 r p m で激しく



攪拌した。ここでTPT(三菱瓦斯化学)11.1m1を一気に添加した。このとき、急激な熱反応がおこり、アルコールが揮発した。揮発終了後、回転数を約200 r p m まで落とした後、蒸留水 7 8 2.5 m 1 を加え、次に、35%過酸化水素122.3 m 1 を加えた。この状態で0.5 h 攪拌後、1 N 水酸化ナトリウム溶液31.5 m 1 を添加した。ここで約1,100 m 1 の黄色粘性液体、もしくはゲル体ができた。これをオートクレーブに6 h かけた。この際の温度は110℃以上とした。出来上がり時の容量は約920 m 1 と初期量に対して約75%に減少した。このときのゾルのTi含有量は1.96 w t %、TiO2含有量は3.28 w t %となった。ここで出来たゾルの中にゾルAをp H 6.5~7.5になるよう15 m 1/m i n で滴下した。割合ではおおよそ重量比93:7となった。出来上がったものを12 h 密閉放置した。最初は薄黄色の液体であったものが、白い沈殿を起こした。この状態で完成となり、このときのTiO2含有量は4.26 w t %となった。得られた光触媒の吸光曲線を図1に、また、光触媒結晶の透過電子顕微鏡写真を図2に示す。

# [0013]

#### 実施例2

フィルタを利用し、殺菌紫外線灯と組合わせて作製した装置による殺菌能力を 調べた。

菌種としてMycobacterium bovis BCG Tokyo株式会社を用い、2. 1×10<sup>7</sup> CFU/ml×10mlの噴霧実験の終了直後、集菌・検出に用いた「Paper HEPA Filter」を、Middlebrook 7H9液体培地の中に浸漬して、1分間・超音波処理を施した。その後、同じくMiddlebrook 7H9液体培地で各々の10倍希釈系列を作製し、各希釈系列の0. 1ml/plateを2枚の「Middlebrook 7H10寒天平板培地」にそれぞれ接種した。各液体培地、寒天平板培地ともに4週間37℃で継続培養した。表1に、その結果を示す。

その結果、「菌の培養が陽性となった実験区分4における2回の実験」では、噴霧菌量(平均で2.  $1\times10^7$  CFU/ml)の1/1000以下の菌数(3.  $4\sim3$ .  $7\times10^3$  CFU/ml)が「Paper HEPA Filter



」から検出された。この結果は、「空気殺菌機プレサント」の「ハニカムエレメント」単独でも、かなり効率的な<集菌・集塵効果>を発揮する性能を有することを示唆している。

[0014]

## 【表1】

	実 験 条 件	•	使用 filter	噴霧時間	菌の培養結果	備考
1	光触媒+紫外線	強風	No. 327	14 分間	(-), (-)	
1'	光触媒十紫外線	中風	No. 327	14 分間	(-), (-)	
2	光触媒+紫外線	中風	No. 2	14 分間	(-), (-)	
	光触媒+紫外線	中風	No. 2	14 分間	(-j, (-)	
3	光触媒+紫外線	強風	No. 2	14 分間	(-), (-)	
	光触媒+紫外線	強風	No. 2	14 分間	(-), (-)	
4	光触媒+光源なし	強風	No. 2	14 分間	(+), (+)	中断有
	光触媒+光源なし	強風	No. 2	14 分間	(+), (+)	

[0015]

#### 実施例2

フィルタを利用し、殺菌紫外線灯と組合わせて作製した装置による殺菌能力を調べるために除菌能力試験を行った。その結果を表2に示す。

[0016]



## 【表2】

Į₹ 	大腸菌		紫外線光源 Off			紫外線光源 On	
	注入菌数	上流回収菌数	下流回收菌数	除去率	上流回収菌数	下流回収菌数	除去率
测定回数	x10° cfu/m]	x10° cfu/ml	x10° cfu/ml	%	x10° cfu/ml	x10° cfu/ml	%
-	1.875	132±1.6	78±0.5	40.91	124±1.5	32±0.5	99.97
2	1.875	124±2.0	74±1.0	40.32	126土2.0	38±0.5	99.97
ю	1.875	124±1.5	82±1.0	33.87	128土1.4	45土0.5	96'66
黄色ぶ	黄色ぶどう球菌		紫外線光源 Off			紫外線光源 On	
	注入菌数	上流回収菌数	下流回収菌数	本平物	上流回収菌数	下流回収菌数	除去率
测定回数	x10° cfu/ml	x10° cfu/ml	x10 <sup>5</sup> cfu/m]	%	x10 <sup>s</sup> cfu/ml	x10° cfu/ml	%
1	1.754	120±1.5	88±0.5	26.67	115±1.5	16土0.5	99.99
2	1.754	128±2.2	74±2.0	42.19	126土2.0	22±0.5	99.98
က	1.754	114±1.8	82±1.0	28.07	124土1.6	13±0.5	99.99
45	セラチア菌		紫外線光源 Off			紫外線光源 On	
	注入菌数	上流回収菌数	下流回収菌数	除去率	上流回収菌数	下流回収菌数	除井母
测定回数	x10° cfu/m]	x10° cfu/ml	x10 <sup>s</sup> cfu/ml	%	x10° cfu/ml	x10¹ cfu/ml	%
1	1.540	128±1.6	96±0.5	25.00	132±1.0	13±0.5	66'66
2	1.540	138±1.5	88±1.0	36.23	136±1.0	17±0.5	66'66
က	1.540	132±1.4	92±1.0	30.30	128土0.5	18±0.5	66'66
インフルエ	インフルエンザウィルス		紫外線光源 Off			紫外線光源 Ch	
	注入菌数	上流回収菌数	下流回収菌数	本辛物	上流回収菌数	下流回収菌数	除去來
通知回数	TCID, / mL	TCID, / mL	TCIDs, / mL	%	TCIDs, / mL	TCID3, / mL	%
-	107.4	105.38	105.28	20.57	10 <sup>5.38</sup>	10238	99.90
2	107.4	10 <sup>5.32</sup>	105.23	18.72	10 <sup>5.34</sup>	10 <sup>2.56</sup>	99.83
ဗ	107.4	105.36	10 <sup>5.18</sup>	33.93	10 <sup>5.34</sup>	10 <sup>2.51</sup>	99.85

# [0017]

#### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、紫外線応答型光触媒及びその用途に係るものであり、本発明により、(1)二酸化チタン光触媒を特定の結晶形状を有する薄膜の形で形成することにより、殺菌紫外線波長が波長吸収ピークとなる光触媒を



製造できる、(2) 殺菌紫外線波長領域に吸光波長ピークを有する光触媒を提供できる、(3) 殺菌紫外線ランプと上記紫外線応答型光触媒を組み合わせることにより、殺菌紫外線ランプの殺菌作用と光触媒作用を最大限に活用した新規殺菌方法及び装置を提供することができる、(4) これを利用した空気除菌浄化装置を提供できる、という効果が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

殺菌紫外線ランプの分光エネルギー分布を示す。

#### 【図2】

紫外線応答型光触媒の吸光曲線を示す。

#### 【図3】

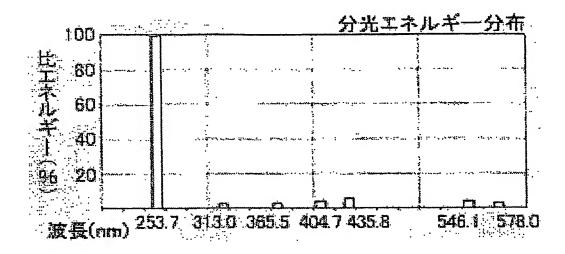
光触媒結晶の透過電子顕微鏡写真を示す。



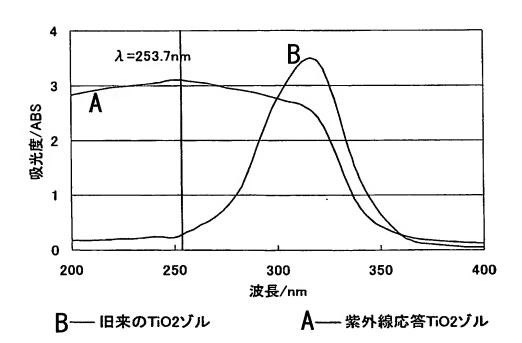
【書類名】

図面

【図1】



# 【図2】





【図3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 紫外線応答型薄膜光触媒とその応用を提供する。

【解決手段】 薄膜を形成する二酸化チタン光触媒の結晶サイズが5 nmから5 0 nmであり、吸光波長ピークが200 nmから300 nmの領域にあり、膜厚が、0.1から1.0ミクロンである透明薄膜二酸化チタン光触媒、薄膜を形成する二酸化チタンの結晶形状が紡錘形結晶と立法形結晶との混合状態であることを特徴とする上記光触媒、基材として、炭化珪素(SiC)、非晶質シリカ(SiO2)シリカを主成分とする無機紙、あるいは活性炭、ゼオライト、又はセピオライトを主成分とする無機紙、を用いることを特徴とする上記フィルタ、及び上記フィルタと殺菌紫外線ランプとを組み合わせたことを特徴とする空気除菌浄化装置。

【選択図】 なし



# 特願2003-102343

## 出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日 [変更理由]

2001年 4月 2日

住所

新規登録

東京都千代田区霞が関1-3-1 独立行政法人産業技術総合研究所



特願2003-102343

出願人履歴情報

識別番号

[598094056]

1. 変更年月日 [変更理由]

1998年 7月14日

住 所

新規登録 愛知県小牧市大字岩崎400番地

氏 名

株式会社光触媒研究所